

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## HIGH TEMPERATURE COMBUSTION CATALYST

Patent Number: JP58183948  
Publication date: 1983-10-27  
Inventor(s): HAYATA TERUNOBU; others: 03  
Applicant(s): TOKYO SHIBAURA DENKI KK  
Requested Patent: ☒ JP58183948  
Application Number: JP19820066274 19820422  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J23/56; B01J23/10; B01J23/14; B01J23/62  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:**To impart high activity and long life to the titled catalyst even at a specific high temp. by a method wherein a gamma-alumina coating layer containing Cs and/or Sn and Y and/or Zn on a heat resistant carrier and a noble metal layer is further provided on said coating layer.  
**CONSTITUTION:**A gamma-alumina coating layer 2 containing Cs and/or Sn and Y and/ or Zr is provided on a heat resistant carrier 1 comprising cordierite and a noble metal layer 3 comprising Pt and/or Pd is further provided on said coating layer 2. In the above mentioned coating layer 2, the total amount of Cs and Sn is pref. 5-30wt% to gamma-alumina while the total amount of Y and Zr is pref. 1- 10wt% to gamma-alumina. This catalyst holds high activity and long life even within a temp. range of about 800-1,500 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—183948

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月27日

B 01 J 23/56

7624—4G

23/10

7624—4G

23/14

7624—4G

23/62

7624—4G

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 高温燃焼触媒

⑯ 特 願 昭57—66274

⑰ 出 願 昭57(1982) 4 月22日

⑱ 発 明 者 早田輝信

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑲ 発 明 者 古屋富明

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

⑳ 発 明 者 山中矢

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

㉑ 発 明 者 肥塚淳次

川崎市幸区小向東芝町1番地東  
京芝浦電気株式会社総合研究所  
内

㉒ 出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市幸区堀川町72番地

㉓ 代 理 人 弁理士 津国肇

明 細 書

1. 発明の名称

高温燃焼触媒

2. 特許請求の範囲

耐熱性担体；該担体上に設けられたセシウム (Cs) 及び／又はスズ (Sn) 並びにイットリウム (Y) 及び／又はジルコニウム (Zr) を含有する  $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) の被覆層；及び該  $\gamma$ -アルミナ被覆層に担持された白金 (Pt) 及び／又はパラジウム (Pd) から成ることを特徴とする高温燃焼触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は、高温燃焼触媒に関し、更に詳しくは、約800℃～1500℃の温度範囲において、高活性及び長寿命を有する高温燃焼触媒に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

近年、石油資源等の枯渇に伴い、エネルギー源を効率的に使用するため、例えば、ガスタービン等においては、できるだけ高温において燃料

を燃焼させることが望まれている。

しかしながら、従来は、燃料と空気の混合物を、スパークプラグ等を用いて着火燃焼せしめる方法であるため、燃焼室内において、部分的に2000℃を超える高温部が存在する。そして、この高温部において、窒素酸化物 (NOx) が多量に生成し、環境汚染等の問題を生ずることが知られている。

このような問題を解消するため、触媒を用いて燃料と空気の混合物を燃焼せしめる触媒燃焼方式が提案されている。この燃焼方式によれば、均一燃焼が可能であり、且つ、NOx が生成しない上、燃焼温度である1500℃程度まで、燃焼温度を高めることができる。

現在、触媒燃焼方式に使用される触媒としては、白金 (Pt) 系の貴金属触媒が知られている。このような貴金属系触媒は、例えば、第1図に示したように、一定の機械的強度を有する担体1上に、活性担体として  $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) 2 を塗布し、更に、浸漬法により、貴金属3を担持させたものである。尚、第1図は触媒体の断面

図であり、第2図はその表面の平面図である。

しかしながら、上記した貴金属系燃焼触媒は、その耐熱温度が通常800℃と言われており、それ以上の温度域では触媒活性が急速に低下し、使用することができないという問題点を有している。

800℃以上の温度において、触媒活性が急速に低下する原因は、次のように考えることができる。先ず、第1に、担体表面の貴金属粒子が熱移動により凝集して粗大化するため、触媒表面積が減少し、燃焼性能が低下する。そして、第2に、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ が1000℃付近からそれ以上の温度において、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に相転移するため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相内において或いは $\text{Al}_2\text{O}_3$ と担体との間においてクラックが生じ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相が触媒金属と共に剥離脱落すること起因すると考えられる。

そこで、貴金属系燃焼触媒の耐熱性を向上せしめるために、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相を改良し、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相上のPt粒子を $\text{Al}_2\text{O}_3$ に強く吸着させて熱移動による凝集を防止すると共に、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の $\alpha$ 化を防止してクラックの発生を防ぐことが試みら

$\text{Al}_2\text{O}_3$ )の被覆層；及び該 $\gamma$ -アルミナ被覆層に担持された白金(Pt)及び／又はパラジウム(Pd)から成ることを特徴とするものである。

以下において、本発明を更に詳しく説明する。

本発明において使用される耐熱性担体は、1800℃程度の高温酸化性雰囲気中においても安定な性質を有するものであればいかなるものでもよく、これらの具体例としては、コーライト、ムライト、 $\alpha$ -アルミナ、ジルコニアスピネル、チタニア等のセラミック製担体等が挙げられる。担体の形状は、通常、触媒体として使用されている形状であれば特に制限はなく、例えば、ペレット状、ハニカム状等が挙げられる。

本発明において使用される金属を含有する $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相は、活性担体としての機能を有するものである。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相に添加される金属の量は、Co及びSnについては、その総量が $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対して5～30重量%であることが好ましく、10～20重量%であることが更に好ましい。又、Y及びZrについては、その総量が $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に対

れている。

その結果、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相への金属の添加により、自動車触媒の一部においては800℃前後まで使用できる耐熱性燃焼触媒が開発されている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、約800～1500℃の温度範囲においても高活性及び長寿命を有する高温燃焼触媒を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明者らは、上記した現況に鑑みて、800℃以上の高温において使用可能な触媒について鋭意検討を重ねた結果、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相にセシウム及び／又はスズ並びにイットリウム及び／又はジルコニウムを添加することにより、大幅に耐熱性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の高温燃焼触媒は、耐熱性担体；該担体上に設けられたセシウム(Cs)及び／又はスズ(Sn)並びにイットリウム(Y)及び／又はジルコニウム(Zr)を含有する $\gamma$ -アルミナ( $\gamma$ -

して1～10重量%であることが好ましく、1～5重量%であることが更に好ましい。Y又はAlを単独で使用する場合に、それぞれ、Y：1～10重量%、Zr：1～5重量%であることが好ましい。 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相に添加する金属の量が上記範囲より少ない場合には耐熱性の向上が認められず、一方、多い場合には、YやZrの酸化物が $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒界に多量に析出し、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の強度が低下してしまうためである。

本発明において使用される貴金属触媒のPt及び／又はPdの担持量は特に限定されないが、触媒全量に対し0.01～10重量%であることが好ましい。

上記した本発明の高温燃焼触媒は、例えば、次のようにして製造することができる。

先ず、アルミナ固相分を30%含有するアルミナゾル、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ から成るアルミナコーティング組成物に、必要に応じて硫酸塩等を添加する。この組成物に、Cs及び／又はSn並びにY及び／又はZrの所定量をそれぞれ添加する。これらの

金属は、例えば、その金属塩化物、金属硝酸化物等の金属塩の形で添加することが好ましい。

次いで、上記組成物を、例えば、ボールミル等を用いて固形物を粉砕する。このようにして得たコーティング用液体を、耐熱性担体に塗しかける等の操作により被覆せしめ、常温で充分乾燥した後、例えば、650℃で3時間焼成する。

この焼成担体を、所定量の触媒金属を溶解した溶液に浸漬し、再び、常温で充分乾燥した後、最後に、例えば、水素雰囲気中、650℃で3時間焼成することにより、本発明の触媒を得ることができる。

尚、上記触媒金属は、例えば、塩化白金酸、塩化パラジウム等の金属塩を水等に溶解した形で使用することが好ましい。

本発明の高温燃焼触媒が優れた耐熱性を有する理由は明らかではないが、次のように考えることができる。

即ち、C、及び／又はB、並びにK、Y及び／又はZr等の金属を、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に添加したことにより、 $\gamma\text{-}$

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 相の結晶粒界が微細化していることが考えられる。そして、この粒界上に前記添加金属が酸化物として析出しており、これらが貴金属触媒粒子を粒界上に強く捕捉し、貴金属触媒粒子の熱移動を阻止しているものと思われる。更に、微細化した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が、クラックの発生及び伝播を阻止するために耐熱性が向上したものと考えられる。

#### (発明の実施例)

##### 実施例1

次に示す組成のアルミナコーティング組成物を調製した。

アルミナゾル (固形分80%)	125g
塩化セリウム (金属セリウムとして15g)	45g
硝酸イットリウム (金属イットリウムとして3g)	7g
塩化カルシウム	5g

上記組成物を、ボールミルを用いて、常温で2時間混合し、固形物を粉砕した。

次いで、コージライト製ハニカム状担体に、前記アルミナコーティング組成物を水に分散した液体を数回塗しかけた後、常温で約1日乾燥した。

ものを、実施例1と同様の手法により調製した。

##### 実施例3

上記実施例1及び2で得た16種類の高温燃焼触媒及び比較例で得た3種類の燃焼触媒について、それぞれ、流通系試験装置を用いてその燃焼特性を評価した。

尚、試験条件は、ガス流量：8L/min、燃焼ガス濃度：メタン ( $\text{CH}_4$ ) 1%、触媒量10.0g及び空間速度  $3 \times 10^4 \text{ hr}^{-1}$  である。

次いで上記燃焼触媒を、熱処理炉に入れ、1100℃及び1400℃でそれぞれ50時間の熱処理を施した後、前記と同様の方法で、それぞれその燃焼特性を評価した。

以上の試験により得られたそれぞれの燃焼触媒の熱処理前後における燃焼特性の比を、触媒活性保持率として計算した。それらの結果を、組成と共に、表に併記した。

このハニカム状担体を、650℃で3時間焼成した。

一方、水2.4に白金及びパラジウムがそれぞれ金属として0.9g存在するように塩化白金酸及び塩化パラジウムを溶解した水溶液を調製した。この水溶液に、前記ハニカム状担体を1時間浸漬して、担体に貴金属触媒を含浸させた。次いで、このハニカム状担体を乾燥した後、水素雰囲気中において、650℃で3時間焼成し、本発明に係る高温燃焼触媒(A)を得た。

##### 実施例2

実施例1と同様の手法により、アルミナコーティング組成物に添加する金属塩として、他に塩化スズ及び塩化ジルコニウムを使用し、それらの組み合わせ及び添加量を変えて、表に示すような(例)~(例)の13種類の高温燃焼触媒を調製した。

##### 比較例

同時に、比較例として、アルミナコーティング組成物に金属を添加していないもの或いは金属としてクロム (Cr) 又はタンガステン (Ta) を添加した

表

		アルミナコーティング組成物系 加金属成分総加量 (重量%)				触媒活性保持率 (%)	
		Co	Ba	Y	Zr	1100℃	1400℃
実施例	(A)	15		3		80	50
	(B)	15			3	80	50
	(C)		15	3		75	40
	(D)		15		3	70	40
	(E)	30		3		60	30
	(F)	5		3		60	30
	(G)	15		10		60	30
	(H)	15		1		70	40
	(I)	15			5	60	30
	(J)	15			1	60	30
	(K)		30	3		50	20
	(L)		5	3		60	30
	(M)	15		2	1	80	50
	(N)	15		5	5	60	30
	(O)	10	5	2	1	80	50
	(P)	15	15	2	1	60	30
比較例	(a)	なし				<10	0
	(b)	Cr : 15				25	0
	(c)	W : 15				20	0

表から明らかなように、本発明の高温燃焼触媒は、比較例のものに比べて、触媒の耐熱性の指標となる触媒活性保持率が、格段に優れていることが確認された。

尚、上記実施例においてはハニカム状担体を使用した、ペレット状担体を使用した場合にも同様の結果が得られた。

#### 〔発明の効果〕

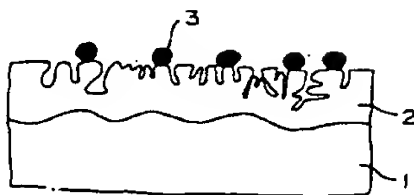
本発明の高温燃焼触媒は、従来の貴金属系燃焼触媒に比べて、大幅にその耐熱性が向上されたものである。従つて、エネルギーの節約及び効率的利用が可能であり、又、 $\text{NO}_x$ 等が発生させることなく燃焼が可能であるため、環境汚染等を惹き起こすことがないものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は貴金属系燃焼触媒の断面図、第2図は同じく平面図である。

1…担体、2… $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、3…貴金属。

第1図



第2図

